

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. November 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/87992 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:

C08F 8/00

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK [DE/DE]; Böblinger Strasse 72, 70199 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/05644

(72) Erfinder; und

17. Mai 2001 (17.05.2001)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen [DE/DE]; Asternweg 11, 73760 Ostfildern (DE). ZHANG, Wei [CN/DE]; Pfaffenwaldring 54, 70569 Stuttgart (DE). TANG, Chy-Ming [DE/DE]; Hölderlinstrasse 11, 69469 Weinheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. Mai 2001 (17.05.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(74) Anwälte: MAI, Peter usw.; Luderschmidt, Schüler & Partner, John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

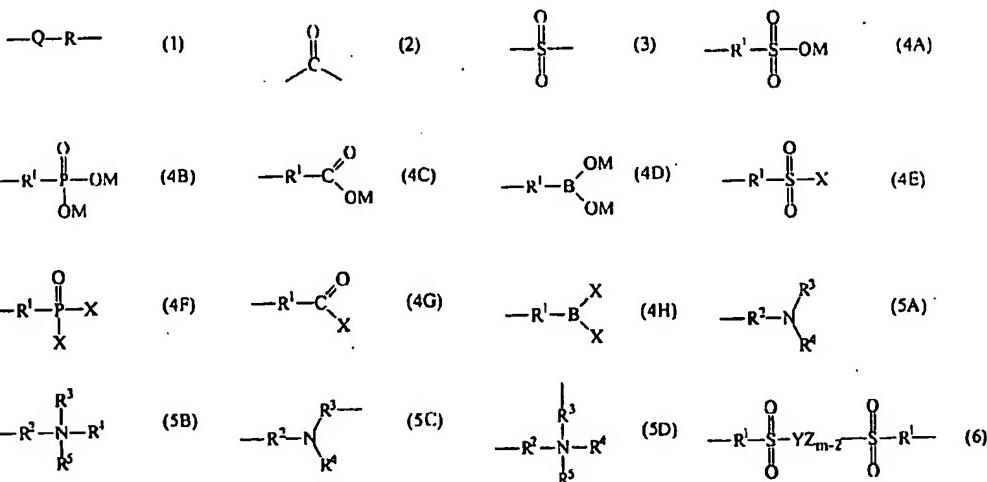
(30) Angaben zur Priorität:

100 24 576.5 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: IONICALLY AND COVALENTLY CROSS-LINKED POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES

(54) Bezeichnung: KOVALENT UND IONISCH VERNETzte POLymere UND POLYMERMEMBRANEN



**WO 01/87992 A2**

(57) Abstract: The present invention relates to ionically and covalently cross-linked polymers and polymer membranes having recurrent units of the general formula (1), wherein Q is a link, oxygen, sulfur, (2) or (3) and the R radical is a divalent radical of an aromatic or heteroaromatic compound, and which are characterized in that a) R radical comprises at least partially substituents of general formula (4A), (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G) and/or (4H), b) R radical comprises at least partially substituents of the general formula (5A) and/or (5B) and/or the R radical is at least partially a group of the general formula (5C) and/or (5D) and c) the R radical comprises at least partially bridges of the general formula (6) linking at least to R radicals together, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, M, X, Y, Z and m having the herein-mentioned meanings.

(57) Zusammenfassung: Die verliegende Erfindung betrifft kovalent und ionisch vernetzte Polymere aufweisend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (Formula 1), (1) worin Q eine Bindung, Sauerstoff, Schwefel, (Formula 2) oder (2) (Formula 3) ist und (3) der Rest R ein zweiwertiger Rest einer aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

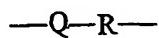
---

ist, welche sich dadurch auszeichnen, dass a) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (4A), (4B), (4C),(4D), (4E), (4F), (4G) und/oder (4H) aufweist, (Formula)(4A) (Formula)(4B) (Formula)(4C) (Formula)(4D) (Formula) (4E). (Formula)(4F) (Formula) (4G) (Formula)(4H) b) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) und/oder (5B) aufweist, (Formula)(5A) (Formula) (5B) und/oder der Rest R zumindest teilweise eine Gruppe der allgemeinen Formel (5C) und/oder (5D) ist (Formula)(5A) (Formula)(5B) und c) der Rest R zumindest teilweise Brücken der allgemeinen Formel (6) aufweist, (Formula) (6) die mindestens zwei Reste R miteinander verbinden, wobei R<sup>1</sup>,R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup>,R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>, M,X,Y,Z und m die in der Beschreibung wiedergegebene Bedeutung haben.

## Kovalent und ionisch vernetzte Polymere und Polymermembranen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft kovalent und ionisch vernetzte Polymere, insbesondere kovalent und ionisch vernetzte Polymere aufweisend wiederkehrende  
 10 Einheiten der allgemeinen Formel

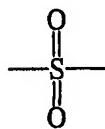


(1)

worin Q eine Bindung, Sauerstoff, Schwefel,



oder (2)



ist und (3)

der Rest R ein zweiwertiger Rest einer aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung ist. Weiterhin beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der kovalent und ionisch vernetzten Polymere sowie ihre Verwendung, insbesondere in Brennstoffzellen.

Polymere mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1) sind bereits bekannt. Zu ihnen gehören beispielsweise Polyarylene, wie Polyphenylen und Polypyren, aromatische Polyvinylverbindungen, wie Polystyrol und Polyvinylpyridin, 20 Polphenylenvinylene, aromatische Polyether, wie Polyphenylenoxid, aromatische Polythioether, wie Polphenylensulfid, Polysulfone, wie <sup>a</sup>Radel R, und Polyetherketone, wie PEK. Weiterhin umfassen sie auch Polypyrrole, Polythiophene, Polyazole, wie Polybenzimidazol, Polyaniline, Polyazulene, Polycarbazole und Polyindophenine.

25

In letzter Zeit hat die Verwendung derartiger Polymere zur Herstellung von Membranen für den Einsatz in Brennstoffzellen zunehmend an Bedeutung

gewonnen. Insbesondere Polymere mit basischen Gruppen, wie Sulfonsäure-Gruppen und Aminogruppen werden vermehrt in der Literatur beschrieben. Die Membranen werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und dienen als Protonenleiter in sogenannten Polyelektrolyt-Membran-

- 5      Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen). Dabei erlauben solche Membranen den Betrieb der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) bei höheren Temperaturen und steigern auf diese Weise die Toleranz des Katalysators gegenüber dem bei der Reformierung als Nebenprodukt entstehenden Kohlenmonoxid deutlich, so daß die Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung wesentlich vereinfacht wird. Nachteilig an  
10     diesen Membranen ist ihre mechanische Instabilität mit einem geringen E-Modul, einer geringen Reißfestigkeit und einer niedrigen oberen Fließgrenze sowie ihre relativ hohe Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol.

Erste Ansätze zur Lösung dieser Probleme werden in den Druckschriften DE 196 22

- 15     337, WO 99/02755 und WO 99/02756 offenbart. DE 196 22 337 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomermembranen, das auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen beruht. Dabei weist das kovalente Netzwerk eine gute Hydrolysebeständigkeit auch bei höheren Temperaturen auf. Nachteilig ist jedoch,  
20     daß die kovalent vernetzten Ionomere und Ionomermembranen wegen des hydrophoben kovalenten Netzwerks leicht austrocknen und deswegen stark verspröden können; sie sind daher für Anwendungen in Brennstoffzellen, insbesondere bei höheren Temperaturen, nur bedingt geeignet.

- 25     Die Druckschriften WO 99/02756 und WO 99/02755 offenbaren ionisch vernetzte Säure-Base-Polymerblends und Polymer(blend)membranen. Ein Vorteil der ionisch vernetzten Säure-Base-Blendmembranen besteht darin, daß die ionischen Bindungen flexibel sind, die Polymere/Membranen auch bei höheren Temperaturen wegen der Hydrophilie der Säure-Base-Gruppen nicht so leicht austrocknen, und deshalb die  
30     Polymere/Membranen auch bei höheren Temperaturen nicht verspröden. Die in diesen Druckschriften beschriebenen ionisch vernetzten Ionomer(membran)systeme weisen jedoch den Nachteil auf, daß sich die ionischen Bindungen im Temperaturbereich

zwischen 60 und 90°C lösen und die Polymere/Membranen ab diesem Temperaturbereich exorbitant zu quellen beginnen. Daher sind auch diese Membranen für Anwendungen in Brennstoffzellen, insbesondere bei höheren Temperaturen oberhalb von 80°C, nur wenig geeignet.

5

In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein vernetztes Polymer mit verbesserten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Das erfindungsgemäße Polymer soll einen geringen spezifischen Durchgangswiderstand, vorzugsweise kleiner oder gleich 100 Ωcm bei 25°C, und 10 geringe Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol zeigen.

Darüber hinaus soll es eine möglichst gute mechanische Stabilität, insbesondere einen verbesserten E-Modul, eine höhere Reißfestigkeit und ein verbessertes Quellverhalten aufweisen. Vorzugsweise soll es bei einer Temperatur von 90°C in 15 deionisiertem Wasser um weniger als 100 % quellen.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein vernetztes Polymer anzugeben, das in Brennstoffzellen verwendet werden kann. Insbesondere soll das vernetzte Polymer, für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 80°C, insbesondere oberhalb von 20 100°C geeignet sein.

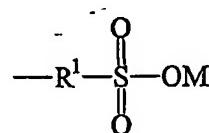
Aufgabe der Erfindung war auch ein Verfahren zur Herstellung des vernetzten Polymers zur Verfügung zu stellen, das auf einfache Art und Weise, kostengünstig und großtechnisch durchführbar ist.

25

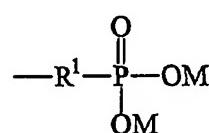
Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein kovalent und ionisch vernetztes Polymer mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen des 30 erfindungsgemäßen vernetzten Polymers werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen vernetzten Polymers, werden in den Verfahrensansprüchen

beschrieben, während die Ansprüche der Verwendungskategorie bevorzugt Verwendungen eines erfindungsgemäßen vernetzten Polymers schützen.

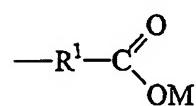
- Dadurch, daß man ein kovalent und ionisch vernetztes Polymer aufweisend
- 5 wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1) zur Verfügung stellt, welches sich dadurch auszeichnet, daß
- a) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (4A), (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G) und/oder (4H) aufweist,



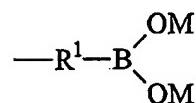
(4A)



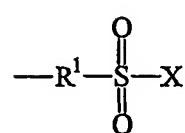
(4B)



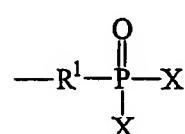
(4C)



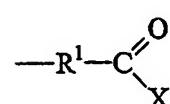
(4D)



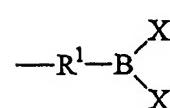
(4E)



(4F)



(4G)



(4H)

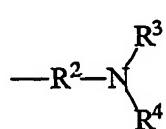
wobei die Reste R<sup>1</sup> unabhängig voneinander eine Bindung oder eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe sind,

5 M Wasserstoff, ein Metallkation, vorzugsweise Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, oder ein gegebenenfalls alkyliertes Ammoniumion ist und

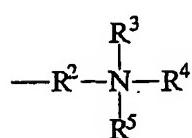
X ein Halogen oder eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe ist,

b) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A)

und/oder (5B) aufweist,



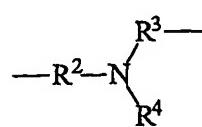
(5A)



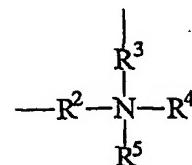
(5B)

10 worin R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe sind, wobei mindestens zwei der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zu einem gegebenenfalls aromatischen Ring geschlossen sein können,

15 und/oder der Rest R zumindest teilweise ein Gruppe der allgemeinen Formel (5C) und/oder (5D) ist



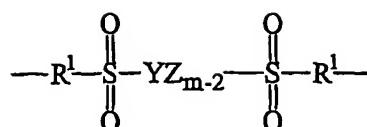
(5C)



(5D)

und

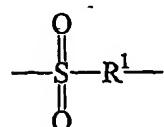
c) der Rest R zumindest teilweise Brücken der allgemeinen Formel (6) aufweist,



(6)

die mindestens zwei Reste R miteinander verbinden,  
 wobei Y eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine  
 verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls  
 alkylierte Arylgruppe ist,

5 Z ist Hydroxyl, eine Gruppe der allgemeinen Formel



(7)

oder eine Gruppe mit einem Molekulargewicht größer 20 g/mol bestehend aus den optionalen Komponenten H, C, O, N, S, P und Halogenatomen ist und  
 m eine ganze Zahl größer gleich 2 ist,

gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise ein vernetztes Polymer mit  
 10 verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere einem höheren E-Modul,  
 einer verbesserten Reißfestigkeit und einem verbesserten Quellverhalten zugänglich  
 zu machen.

Zugleich zeigen das erfindungsgemäße vernetzte Polymer eine Reihe weiterer  
 15 Vorteile. Hierzu gehören unter anderem:

- ⇒ Die dotierten Kunststoffmembranen weisen einen geringen spezifischen Durchgangswiderstand, vorzugsweise kleiner oder gleich 100 Ωcm bei 25°C, auf.
- 20 ⇒ Die dotierten Kunststoffmembranen besitzen nur eine geringe Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol.
- ⇒ Selbst eine extrem dünne Membranen des erfindungsgemäßen vernetzten Polymers mit einer Gesamtdicke zwischen 10 und 100 µm besitzen

hinreichend gute Materialeigenschaften bei 80°C, insbesondere eine sehr hohe mechanische Stabilität und eine geringe Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol.

5   ⇒ Die dotierte Kunststoffmembran ist für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 80°C, insbesondere unter Normaldruck, geeignet.

⇒ Die dotierte Kunststoffmembran ist auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig herstellbar.

10

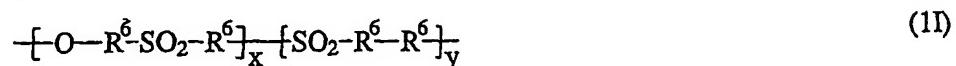
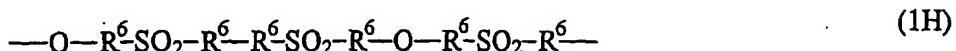
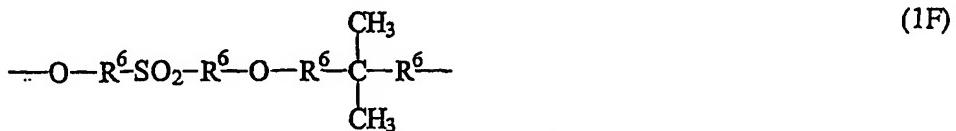
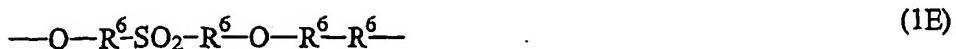
Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das Polymer ionisch und kovalent vernetzt. Erfindungsgemäß bezeichnete vernetzte Polymere solche Polymere, deren in Kollektiven vorliegenden lineare oder verzweigte Makromoleküle gleicher oder unterschiedlicher chemischer Identität miteinander zu dreidimensionalen polymeren

15 Netzwerken verknüpft werden. Dabei kann die Vernetzung sowohl über die Ausbildung von kovalenten als auch über die Ausbildung von ionischen Bindungen erfolgen. Weitere Einzelheiten können der Fachliteratur, beispielsweise CD Römpf Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995, Stichwort „Vernetzung“ und der an dieser Stelle zitierten Literatur entnommen

20 werden.

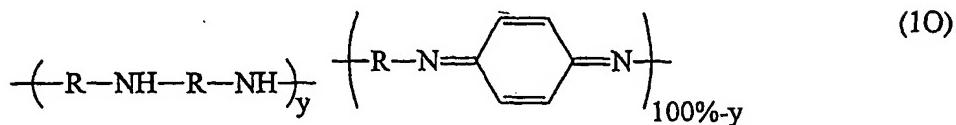
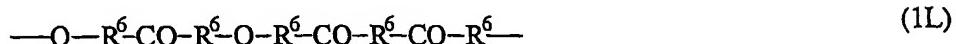
Das erfindungsgemäße vernetzte Polymer weist wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1), insbesondere wiederkehrende Einheiten entsprechend den allgemeinen Formeln (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J),  
25 (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T), auf:





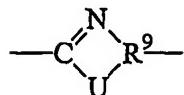
mit  $0 < x, y < 100\%$

bezogen auf die Anzahl aller wiederkehrenden Einheiten



mit  $0 < y < 100\%$



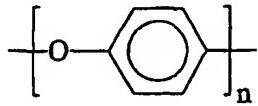


(1T)

Dabei sind die Reste R<sup>6</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromaten, ein zweiwertiger Rest eines C<sub>10</sub>-Aromaten, ein zweiwertiger Rest eines C<sub>14</sub>-Aromaten und/oder ein zweiwertiger Pyren-Rest. Ein Beispiel für einen C<sub>10</sub>-Aromaten ist Naphthalin, für einen C<sub>14</sub>-Aromaten Phenanthren. Das Substitutionsmuster des Aromaten und/oder Heteroaromaten ist beliebig, im Falle von Phenylen beispielsweise kann R<sup>6</sup> ortho-, meta- und para-Phenylen sein.

- 10 Die Reste R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> bezeichnen ein-, vier- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen und die Reste U, die innerhalb einer Wiederholungseinheit gleich sind, stehen für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt.
- Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugten Polymeren mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1) gehören Homo- und Copolymeren, beispielsweise statistische Copolymeren, wie <sup>®</sup>Victrex 720 P und <sup>®</sup>Astrel an. Ganz besonders bevorzugte Polymere sind Polyarylether, Polyarylthioether,
- 20 Polysulfone, Polyetherketone, Polypprole, Polythiophene, Polyazole, Polyphenylene, Polyphenylenvinylene, Polyaniline, Polyazulene, Polycarbazole, Polypyrene, Polyindophenine und Polyvinylpyridine, insbesondere:  
Polyarylether:

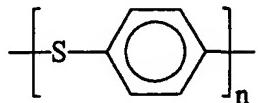
Polyphenylenoxid



(1A-1)

Polyarylthioether:

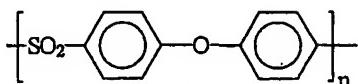
Polyphenylensulfid



(1B-1)

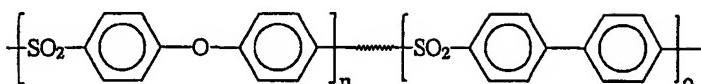
Polysulfone:

<sup>®</sup>Victrex 200 P



(1C-1)

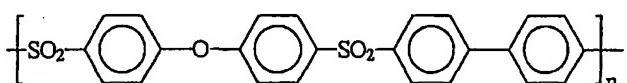
<sup>®</sup>Victrex 720 P



(1I-1)

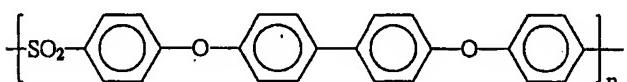
mit n > o

<sup>®</sup>Radel



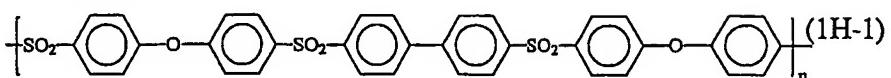
(1G-1)

<sup>®</sup>Radel R



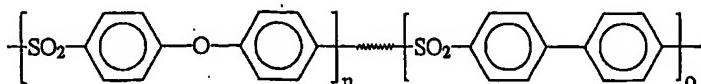
(1E-1)

<sup>®</sup>Victrex HTA



(1H-1)

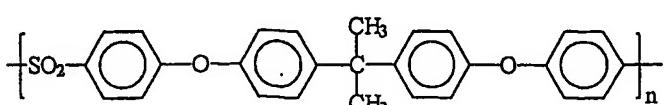
<sup>®</sup>Astrel



(1I-2)

mit n < o

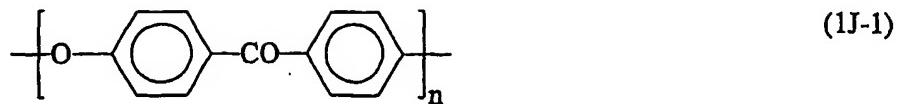
<sup>®</sup>Udel



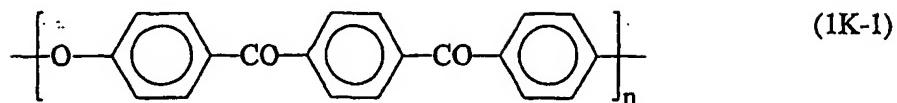
(1F-1)

## Polyetherketone:

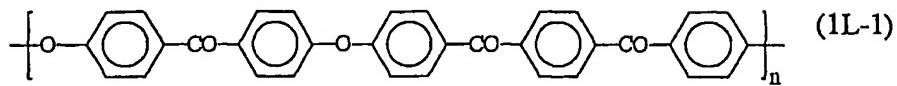
PEK



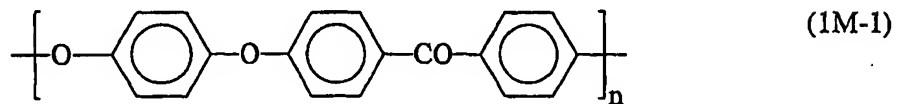
PEKK



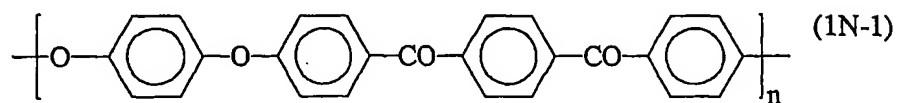
PEKEKK



PEEK



PEEKK



## Polypyrrole:

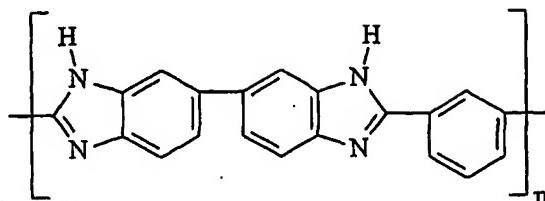


## Polythiophene:



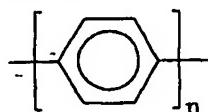
Polyazole:

Polybenzimidazol



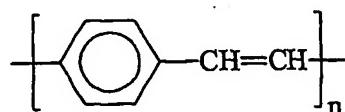
(1S-1)

Polyphenylene:



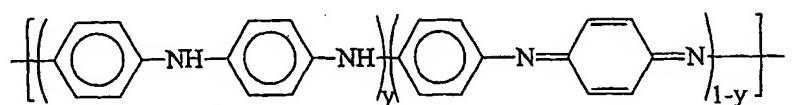
(1P-3)

Polyphenylenvinylen:



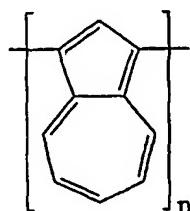
(1Q-1)

Polyanilin:



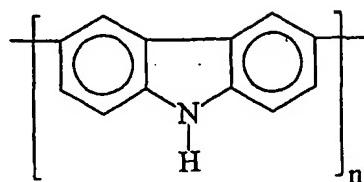
(1O-1)

Polyazulen:



(1P-4)

Polycarbazol:

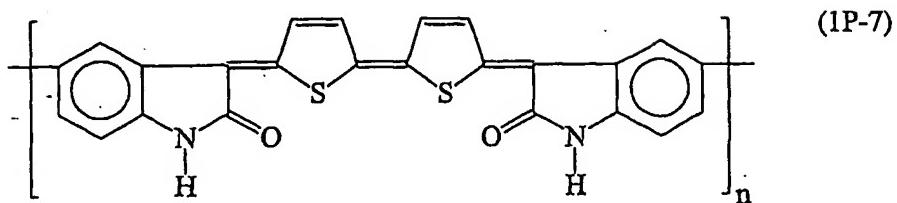


(1P-5)

Polypyren:



Polyindophenine:



Polyvinylpyridin:



Erfnungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden vernetzte Polymere mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1A-1), (1B-1), (1C-1), (1I-1), (1G-1), (1E-1), (1H-1), (1I-1), (1F-1), (1J-1), (1K-1), (1L-1), (1M-1) und/oder 5 (1N-1).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet n die Anzahl der wiederkehrenden Einheiten entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers. Diese Anzahl der wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1) entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer 5 gleich 10, insbesondere größer gleich 100. Vorzugsweise ist die Anzahl der wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers eine ganze Zahl größer gleich 10, insbesondere größer gleich 100.

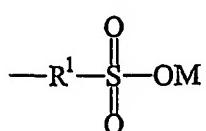
10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts der Makromolekülkette größer als 25.000 g/mol, zweckmäßigerweise größer 50.000 g/mol, insbesondere größer 100.000 g/mol.

15

Das erfindungsgemäße vernetzte Polymer kann grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten entlang einer Makromolekülkette aufweisen. Vorzugsweise jedoch weist es entlang einer Makromolekülkette nur gleiche wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) auf.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (4A), (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G) und/oder (4H), vorzugsweise der allgemeinen Formel (4A), (4B), (4C) und/oder (4D), zweckmäßigerweise der allgemeinen Formel (4A), (4B) und/oder (4C), insbesondere der allgemeinen Formel (4A) auf:



(4A)

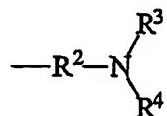


Dabei bezeichnen die Reste R<sup>1</sup> unabhängig voneinander eine Bindung oder eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe. Im 5 Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R<sup>1</sup> eine Bindung.

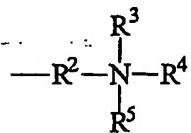
M steht für Wasserstoff, ein Metallkation, vorzugsweise Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, oder ein gegebenenfalls alkyliertes Ammoniumion, zweckmäßigerweise für Wasserstoff 10 oder Li<sup>+</sup>, insbesondere für Wasserstoff.

X ist ein Halogen oder eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe ist.

Weiterhin weist der Rest R erfindungsgemäß zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) und/oder (5B), vorzugsweise (5A) auf,

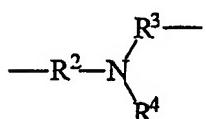


(5A)

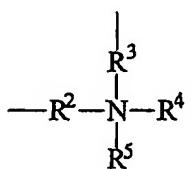


(5B)

und/oder der Rest R ist zumindest teilweise ein Gruppe der allgemeinen Formel (5C) und/oder (5D), vorzugsweise (5C).



(5C)



(5D)

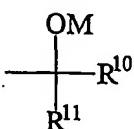
5

In diesem Zusammenhang kennzeichnen die Reste  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe, wobei mindestens zwei der Reste  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  zu einem gegebenenfalls aromatischen Ring geschlossen sein können.

Besonders vorteilhafte Effekte können erzielt werden, wenn R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A-1) und/oder (5A-2) aufweist.



(5A-1)



(5A-2)

- Dabei kennzeichnet die Reste R<sup>10</sup> eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe, die mindestens eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe aufweist, oder eine gegebenenfalls alkylierten Heteroaromaten, der entweder mindestens eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe aufweist oder mindestens ein Stickstoffatom
- 5 im heteroaromatischen Kern aufweist. R<sup>11</sup> ist Wasserstoff, eine Alkyl-, eine Cycloalkyl-, eine Aryl-, oder eine Heteroarylgruppe oder ein Rest R<sup>10</sup> mit der vorstehend genannten Bedeutung, wobei R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sein können.
- 10 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden Substituenten der Formel (5A-1), bei welchen R<sup>10</sup> ein gegebenenfalls alkylierter Anilinrest oder Pyridinrest, vorzugsweise ein alkylierter Anilinrest ist. Weiterhin werden auch Substituenten der Formel (5A-2) besonders bevorzugt, bei welchen R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gegebenenfalls alkylierte Anilinreste oder Pyridinreste, vorzugsweise alkylierte Anilinreste sind.
- 15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist der Rest R zumindest teilweise Brücken der allgemeinen Formel (6) auf,
- (6)
- $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ || & & || \\ \text{---R}^1\text{---S---YZ}_{m-2}\text{---S---R}^1\text{---} \\ || & & || \\ \text{O} & & \text{O} \end{array}$
- die mindestens zwei Reste R miteinander verbinden, wobei Y eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht
- 20 verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe, zweckmäßigerweise eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende lineare oder verzweigte Alkylgruppe, ist.

Z bezeichnet Hydroxyl, eine Gruppe der allgemeinen Formel



oder eine Gruppe mit einem Molekulargewicht größer 20 g/mol bestehend aus den optionalen Komponenten H, C, O, N, S, P und Halogenatomen. und m steht für eine ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise 2.

- 5 Das erfindungsgemäße vernetzte Polymer ist vorzugsweise sind mit Säure dotiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen dotierte Polymere solche Polymere, die aufgrund der Gegenwart von Dotierungsmitteln eine erhöhte Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit den nicht dotierten Polymeren zeigen. Dotierungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymere sind Säuren. Säuren umfassen in diesem Zusammenhang alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, vorzugsweise anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren. Weiterhin ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens 10 zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdatophosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.
- 15
- 20 Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ).
- 25 Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Kunststoffmembran beeinflußt werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein 30 Dotierungsgrad zwischen 3 und 15, insbesondere zwischen 6 und 12, bevorzugt.

- Verfahren zur Herstellung von dotierten Kunststoffmembran sind bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden sie erhalten, indem man ein erfindungsgemäße Polymer eine geeignete Zeit, vorzugsweise 0,5 - 96 Stunden, besonders bevorzugt 1 - 72 Stunden, bei Temperaturen zwischen
- 5 Raumtemperatur und 100°C und gegebenenfalls erhöhtem Druck mit konzentrierter Säure, vorzugsweise mit hochkonzentrierter Phosphorsäure benetzt.

Das Eigenschaftsspektrum des erfindungsgemäßen vernetzten Polymers kann durch Variation seiner Ionenaustauscherkapazität verändert werden. Vorzugsweise liegt die

10 Ionenaustauscherkapazität zwischen 0,5 meq/g und 1,9 meq/g, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Polymers.

Das erfindungsgemäße Polymer weist einen niedrigen spezifischen Durchgangswiderstand, vorzugsweise von höchstens 100 Ωcm, zweckmäßigerweise

15 von höchstens 50 Ωcm, insbesondere von höchstens 20 Ωcm, jeweils bei 25°C, auf.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kunststoffmembran können zum Teil durch ihre Gesamtdicke gesteuert werden. Jedoch besitzen auch äußerst dünne Kunststoffmembranen schon sehr gute mechanische Eigenschaften und eine

20 geringere Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol. Daher sind sie für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 80°C, zweckmäßigerweise oberhalb von 100°C, insbesondere für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 120°C geeignet, ohne daß der Randbereich der Membran-Elektroden-Einheit verstärkt werden muß. Vorzugsweise beträgt die Gesamtdicke der

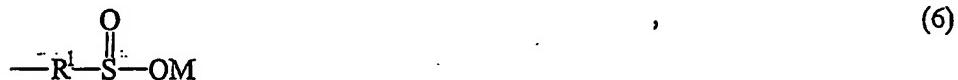
25 erfindungsgemäßen, dotierten Kunststoffmembran zwischen 5 und 100 µm, zweckmäßigerweise zwischen 10 und 90 µm, insbesondere zwischen 20 und 80 µm.

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung quillt es bei einer Temperatur von 90°C in deionisiertem Wasser um

30 weniger als 100 %.

Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen vernetzten Polymers sind dem Fachmann offensichtlich. Jedoch hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Vorgehensweise als ganz besonders geeignet erwiesen, bei der man ein oder mehrere Eduktpolymere, das oder die jeweils oder in Summe die funktionelle Gruppen a), b)

5 und d) aufweisen, wobei d) Sulfinat-Gruppen der allgemeinen Formel (6) bezeichnet



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (7) umsetzt



wobei L eine Abgangsgruppe, vorzugsweise eine F, Cl, Br, I, Tosylat, und n eine ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise 2, ist. Dabei weist jedes Eduktpolymer vorzugsweise wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1) auf. Weiterhin ist

10 es zweckmäßigerweise nicht kovalent vernetzt.

Für den Fall, daß bei mindestens einem Eduktpolymer der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) aufweist oder zumindest teilweise eine Gruppe der allgemeinen Formel (5C) ist, kann die Umsetzung mit der Verbindung (7)

15 weiterhin auch zur Bildung von Brücken der allgemeinen Formel (8) und/oder (9) führen.



Auch die Ausbildung von Brücken zwischen verschiedenen Substuenten der allgemeinen Formel (5A) bzw. zwischen verschiedenen Gruppen der allgemeinen

20 Formel (5C) ist denkbar.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Polymermischung aus

- 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a),
- 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und
- 5 3) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d)  
eingesetzt.

Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Polymermischung aus

- 10 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und b) und
- 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d)  
eingesetzt.

- Gemäß einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann es auch besonders vorteilhaft sein, eine Polymermischung aus
- 15 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und d) und
  - 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b)  
einzusetzen.

- 20 Weiterhin stellt auch Verfahren, bei welchem man eine Polymermischung aus
  - 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und
  - 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und d)  
einsetzt, eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.
- 25 Erfindungsgemäß kann es auch überaus zweckmäßig sein, mindestens ein Polymer aufweisend funktionelle Gruppen der allgemeinen Formel a), b) und d) einzusetzen.

Das oder die erfindungsgemäß einzusetzenden Eduktpolymere können grundsätzlich unterschiedliche wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1) aufweisen.

- 30 Vorzugsweise jedoch weisen sie nur gleiche wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) auf.

Die Anzahl der wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise mindestens 100 wiederkehrende Einheiten.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts des oder der Eduktpolymeren größer als 25.000 g/mol, zweckmäßigerweise größer 50.000 g/mol, insbesondere größer 100.000 g/mol.

10

Die Synthese der Eduktpolymeren aufweisend funktionelle Gruppen der allgemeinen Formel a), b) und/oder d) ist bereits bekannt. Sie kann beispielsweise erfolgen, indem man ein Polymer der allgemeinen Formel (1) mit n-Butyllithium in einem getrockneten aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise Tetrahydrofuran (THF), unter

15 Inertgasatmosphäre, vorzugsweise Argon umsetzt und auf diese Weise lithiiert.

Zur Einführung der funktionellen Gruppen wird das lithiierte Polymer in an sich bekannter Weise mit geeigneten Funktionalisierungsmitteln, vorzugsweise mit Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel

L—Subst. , (10)

20 wobei Subst. der einzuführende Substituent ist, mit Ketonen und/oder Aldehyden, die zu den entsprechenden Alkoholaten umgesetzt werden, und/oder mit Carbonsäureestern und/oder Carbonsäurehalogeniden, die zu den entsprechenden Ketonen umgesetzt werden. Die Einführung von Sulfonatgruppen kann auch durch die Umsetzung des lithiierten Polymers mit SO<sub>3</sub>, die Einführung von Sulfinatgruppen  
25 auch durch die Umsetzung des lithiierten Polymers mit SO<sub>2</sub> erfolgen.

Durch sukzessive Umsetzung mit mehreren unterschiedlichen Funktionalisierungsmitteln werden Polymere erhalten, die mindestens zwei verschiedene Substituenten aufweisen.

30

- Für weitere Details wird auf den Stand der Technik, insbesondere auf die Druckschriften US 4,833,219, J. Kerres, W. Cui, S. Reichle; New sulfonated engineering polymers via the metation route. 1. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel® via metation-sulfination-oxidation“ J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 34, 5 2421-2438 (1996), WO 00/09588 A1 verwiesen, auf deren Offenbarung hiermit explizit Bezug genommen wird.

- Der Funktionalisierungsgrad der Eduktpolymere liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 3 Gruppen pro Wiederholungseinheit, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2,2 10 Gruppen pro Wiederholungseinheit. Besonders bevorzugt werden Eduktpolymere mit 0,2 bis 0,8 Gruppen a), vorzugsweise Sulfonatgruppen, pro Wiederholungseinheit. Weiterhin haben sich Eduktpolymere mit 0,8 bis 2,2 Gruppen b) pro Wiederholungseinheit besonders bewährt. Darüber hinaus werden mit 15 Eduktpolymeren, die 0,8 bis 1,3 Gruppen d) pro Wiederholungseinheit aufweisen, besonders vorteilhafte Resultate erzielt.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als ganz besonders zweckmäßig erwiesen, dass eine oder die Eduktpolymere in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise in N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-20 Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, zu lösen und mit der Halogenverbindung unter Röhren umzusetzen.

- Besonders vorteilhafte Ergebnisse können dabei erzielt werden, wenn 25 a) man die Polymerlösung als Film auf einer Unterlage, vorzugsweise auf einer Glasplatte, einem Gewebe oder einem Vlies, spreitet und b) das Lösungsmittel gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur größer 25°C und/oder reduziertem Druck kleiner 1000 mbar abdampft und auf diese Weise eine Polymermembran erhält.

- Die Eigenschaften des erfundungsgemäßen Polymers lassen sich auch dadurch 30 verbessern, indem man das Polymer

- a) in einem ersten Schritt mit einer Säure behandelt und
- b) in einem weiteren Schritt mit deionisiertem Wasser behandelt.

wobei man das Polymer vor dem ersten Schritt gegebenenfalls mit einer Lauge behandelt.

- 5 Mögliche Einsatzgebiete für das erfindungsgemäße kovalent und ionisch vernetzte Polymer sind dem Fachmann offensichtlich. Es eignet sich insbesondere für alle Anwendungen, die für vernetzte Polymere mit niedrigen spezifischen Durchgangswiderständen, vorzugsweise kleiner  $100 \Omega\text{cm}$  bei  $25^\circ\text{C}$ , vorgezeichnet sind. Aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften sind sie vor allem für:
  - 10 Anwendungen in elektrochemischen Zellen, vorzugsweise in Sekundärbatterien, Elektrolysezellen und in Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen, insbesondere in Wasserstoff- und Direkt-Methanol-Brennstoffzellen geeignet.

- Weiterhin können sie auch in Membrantrennprozessen, vorzugsweise bei der Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrsmose, Nanofiltration,
- 15 Elektrodialyse und der Diffusionsdialyse, auf besonders vorteilhafte Weise eingesetzt werden.

- Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne daß die erfindungsgemäße Lehre auf diese Beispiele beschränkt werden soll. Dabei wurden die angegebenen Eigenschaftswerte, ebenso wie die 20 vorstehend beschriebenen Werte, wie folgt ermittelt:

- Zur Bestimmung der Ionenaustauscherkapazität IEC wurde ein Stück protonierter Ionomermembran bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 1 mg der Membran wurden in etwa 50 ml gesättigte NaCl-Lösung gegeben. Dadurch erfolgte ein Ionenaustausch der 25 Sulfonatgruppen, die  $\text{H}^+$ -Ionen gingen in die gesättigte Lösung über. Man rührte oder schüttelte die Lösung mit der Membran etwa 24 Stunden. Danach wurden zur Lösung 2 Tropfen des Indikators Bromthymolblau zugegeben und mit 0,1-normaler NaOH-Lösung bis zum Farbumschlag gelb/blau titriert. Die IEC wurde wie folgt berechnet:

$$IEC [\text{meq/g}] = (\text{Normalität NaOH} [\text{meq/ml}] * \text{Verbrauch NaOH} [\text{ml}])$$

\*Faktor NaOH)/Masse Membran [g]

- Der spezifische Durchgangswiderstand  $R^{\text{sp}}$  der Membranen wurde mittels Impedanz-
- 5 Spektroskopie (IM6 Impedanzmeßgerät, Zahner elektrik) in einer Plexiglaseinheit mit goldbeschichteten Kupferelektroden (Elektrodenfläche  $0,25 \text{ cm}^2$ ) bestimmt. Dabei bezeichnet erfundungsgemäß die Impedanz, bei welcher der Phasenwinkel zwischen Stromstärke und Spannung 0 war, den spezifischen Durchgangswiderstand. Die konkreten Meßbedingungen waren wie folgt: es wurde 0,5 N HCl verwendet, die zu
- 10 vermessende Membran wurde zwischen zwei Nafion 117-Membranen gepackt, die Mehrschichtanordnung Nafion 117/Membran/ Nafion 117-Membran wurde zwischen die zwei Elektroden gepreßt. Auf diese Weise wurden die Grenzflächen-Widerstände zwischen Membran und Elektrode eliminiert, indem man zunächst die Mehrschichtanordnung aller 3 Membranen und dann die zwei Nafion 117-Membranen
- 15 alleine gemessen hat. Die Impedanz der Nafion-Membranen wurde von der Impedanz aller 3 Membranen substrahiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden die spezifischen Durchgangswiderstände bei  $25^\circ\text{C}$  bestimmt.

- Zur Bestimmung der Quellung wurden die Membranen in deionisiertem Wasser bei
- 20 der jeweiligen Temperatur äquilibriert, und dann gewogen ( $= m^{\text{gequollen}}$ ). Danach wurden die Membranen in einem Trockenschrank bei erhöhter Temperatur getrocknet und wiederum gewogen ( $= m^{\text{trocken}}$ ). Der Quellungsgrad errechnet sich wie folgt:

$$Q = (m^{\text{gequollen}} - m^{\text{trocken}}) / m^{\text{trocken}}$$

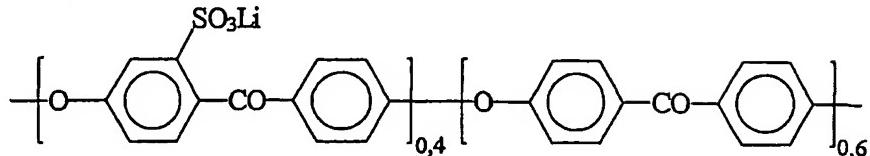
a.) eingesetzte Polymere

a-1) PSU Udel®:

PSU P 1800 (Fa. Amoco)

a-2) PEK-SO<sub>3</sub>Li:

Lithiumsalz von sulfoniertem Polyetherketon PEK;

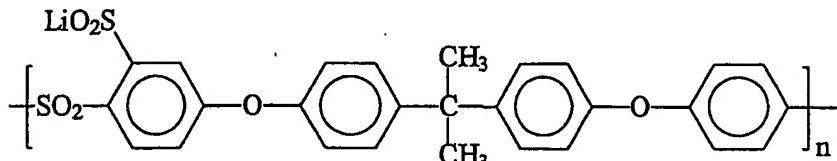


Herstellung:

5      100 g PEK-SO<sub>3</sub>H mit einer Ionenaustauscherkapazität von 1,8 meq SO<sub>3</sub>H/g Polymer wurden in 1000 ml einer 10 Gew-%igen wäßrigen LiOH-Lösung für 24 Stunden gerührt. Danach wurde das Li-ausgetauschte PEK-SO<sub>3</sub>Li abfiltriert, bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers mit Wasser gewaschen und danach bei 100°C für 48 h getrocknet. Das resultierende 10 Polymer enthielt 0,4 SO<sub>3</sub>Li-Einheiten pro Wiederholungseinheit (Ionenaustauscherkapazität (IEC) der protonierten Form = 1,8 meq SO<sub>3</sub>H/g).

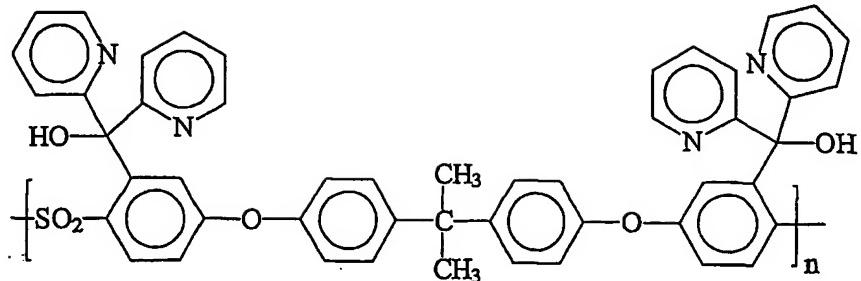
a-3) PSU-SO<sub>2</sub>Li:

Lithiumsalz von sulfiniertem Polyethersulfon PSU Udel®



15      erhalten gemäß US 4,833,219 oder J. Kerres, W. Cui, S. Reichle; New sulfonated engineering polymers via the metation route. 1. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel® via metalation-sulfination-oxidation“ J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 34, 2421-2438 (1996)  
20      IEC der protonierten Form = 1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g

## a-4) PSU-DPK:

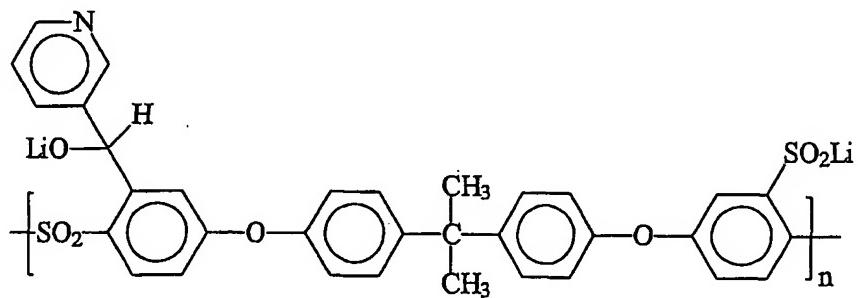


erhalten durch Umsetzung von 2,2'-Dipyridylketon mit lithiertem PSU Udel  
(gemäß WO 00/09588 A1);

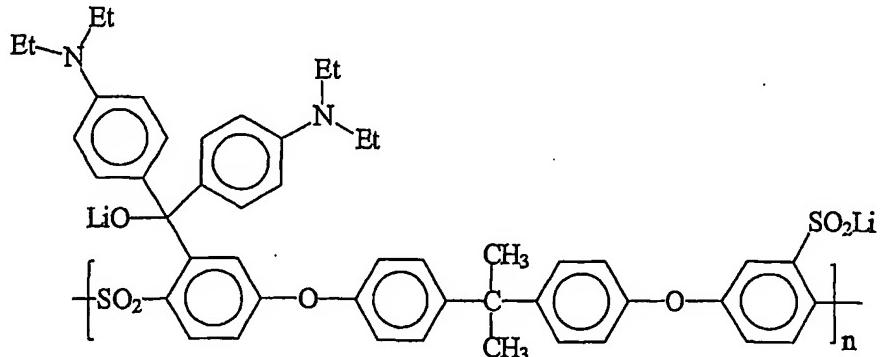
5 eine 2,2'-Dipyridylketon-Einheit pro Wiederholungseinheit

a-5) Synthese von PSU-P3-SO<sub>2</sub>Li, PSU-EBD-SO<sub>2</sub>Li

PSU-P3-SO<sub>2</sub>Li,



10 PSU-EBD-SO<sub>2</sub>Li



Zunächst wurde PSU Udel® in trockenem THF gelöst und unter Argon auf –  
75°C heruntergekühlt. Spuren von Wasser im Reaktionsansatz wurden mit 2,5  
15 M n-Butyllithium (n-BuLi) entfernt. Anschließend wurde das gelöste Polymer

mit 10 M n-BuLi lithiiert. Man ließ den Ansatz eine Stunde lang reagieren und gab dann Pyridin-3-aldehyd oder 4,4'-Bis-(N,N-diethylamino)benzophenon zu. Die Reaktionstemperatur wurde danach auf -20°C für eine Stunde erhöht. Für die Umsetzung mit SO<sub>2</sub> wurde anschließend wieder auf -75°C abgekühlt und das SO<sub>2</sub> eingeleitet.

5

10

15

Zur Aufarbeitung spritzte man 10 ml einer Isopropanol-Wasser-Mischung in die Reaktionslösung, erwärme auf Raumtemperatur, fällte das Polymer in einem Überschuss Isopropanol aus, filtrierte das resultierende Polymer ab und wusch es gegebenenfalls mit Isopropanol. Zur Reinigung wurde das Polymer in Methanol aufgeschlämmt und erneut abfiltriert. Die Trocknung des Polymers erfolgte im Vakuum, vorzugsweise bei 80°C. Die Substitutionsgrade wurden durch quantitative Auswertung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erhalten.

15 Tabelle 1: Synthese von PSU-P3-SO<sub>2</sub>Li und PSU-EBD-SO<sub>2</sub>Li

|                            | Ansatz  | Substitutionsgrad pro Wiederholungseinheit                          |
|----------------------------|---|---|
| PSU-P3-SO <sub>2</sub> Li  | 10 ml 10 M BuLi<br>1000 ml THF<br>22,1 g PSU Udel®<br>5,35 g Pyridin-3-aldehyd<br>SO <sub>2</sub>                       | 0,8 Pyridin-3-aldehyd<br>1,2 SO <sub>2</sub> Li                     |
| PSU-EBD-SO <sub>2</sub> Li | 10 ml 10 M BuLi<br>1000 ml THF<br>22,1 g PSU Udel®<br>16,22 g 4,4'-Bis-(N,N-diethylamino)benzophenon<br>SO <sub>2</sub> | 0,4 4,4'-Bis(N,N-diethylamino)benzophenon<br>1,6 SO <sub>2</sub> Li |

b.) Membranherstellung

Die Polymere PEK-SO<sub>3</sub>Li, PSU-P3-SO<sub>2</sub>Li, PSU-EBD-SO<sub>2</sub>Li, PSU-DPK und/oder PSUSO<sub>2</sub>Li wurden gemäß Tabelle 2 in NMP gelöst und filtriert. Die Polymerlösung  
5 wurde dann im Vakuum entgast und anschließend mit 1,4-Dijodbutan versetzt.  
Danach wurde sie auf eine Glasplatte gegossen und ausgerakelt. Die Glasplatte wurde  
in einem Ofen bei 60°C für eine Stunde, dann bei 90°C für eine weitere Stunde und  
schließlich bei 120°C unter Vakuum über Nacht getrocknet. Die Platte wurde auf  
Raumtemperatur abgekühlt und in ein Wasserbad gelegt. Die Membran wurde von der  
10 Glasplatte abgetrennt und in 10% HCl bei 90°C für einen Tag im Ofen gelagert.  
Anschließend wurde sie in deionisiertem Wasser bei 60°C konditioniert.

c.) Charakterisierung der Membranen

15 Die Kenndaten der Membranen werden in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.  
Dabei wurde die theoretische Ionenaustauscherkapazität IEC<sup>theo</sup> unter  
Berücksichtigung sowohl der ionischen als auch der kovalenten Vernetzung  
berechnet. Aus Tabelle 3 ergibt sich, daß die kovalent und ionisch vernetzten  
Membranen deutlich niedrigere Quellungswerte als die rein ionisch vernetzten  
20 Membranen aufweisen, und dies selbst bei Temperaturen von 90°C.

Tabelle 2: Membrankenndaten

| Membran                | Zusammensetzung   | Dicke<br>[µm] | IEC <sup>exp</sup><br>[meq/g] | IEC <sup>theo</sup><br>[meq/g] | R <sup>sp</sup><br>[Ωcm] |
|------------------------|---|---------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Beispiel 1<br>(wz054)  | 0,77 g PSU-EBP<br>2,0 g PEK-SO <sub>3</sub> Li<br>0,6 g 1,4-Diiodbutan                                | 64            | 1,03                          | 1,09                           | 6,87                     |
| Beispiel 2<br>(wz051)  | 0,77 g PSU-P3<br>2,0 g PEK-SO <sub>3</sub> Li<br>0,48 g 1,4-Diiodbutan                                | 87            | 0,81                          | 0,88                           | 3,62                     |
| Beispiel 3<br>(wz40)   | 3 g PEK-SO <sub>3</sub> Li<br>0,3 g PSUSO <sub>2</sub> Li<br>0,3 g PSU-DPK<br>0,205 ml 1,4-Diiodbutan | 113           | 1,43                          | 1,4                            | 13,4                     |
| Beispiel 4<br>(wz40R)  | 1 g PEK-SO <sub>3</sub> Li<br>0,3 g PSUSO <sub>2</sub> Li<br>0,3 g PSU-DPK<br>0,205 ml 1,4-Diiodbutan | 52            | 0,86                          | 0,89                           | 35,96                    |
| Vergleich 1<br>(wz43)  | 3 g PEK-SO <sub>3</sub> Li<br>0,3 g PSU-DPK   | 126           | 1,52                          | 1,52                           | 7,8                      |
| Vergleich 2<br>(wz43R) | 1 g PEK-SO <sub>3</sub> Li<br>0,5 g PSU-DPK   | 56            | 0,92                          | 0,79                           | 24,5                     |
| Vergleich 3            | PEK-SO <sub>3</sub> H   | 82            | 1,63                          | 1,8                            | 7,13                     |

IEC<sup>exp</sup>: experimentell bestimmte IonenaustauscherkapazitätR<sup>sp</sup>: spezifischer Durchgangswiderstand

Tabelle 3: Quellungsverhalten der Membranen in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur

| Membran                              | Quellung in [%] |       |        |        |
|--------------------------------------|-----------------|-------|--------|--------|
|                                      | 25°C            | 40°C  | 60°C   | 90°C   |
| Beispiel 1<br>(wz054)                | 40,79           | 46,05 | 46,05  | 59,21  |
| Beispiel 2<br>(wz051)                | 38,46           | 44,61 | 44,61  | 61,54  |
| Beispiel 3<br>(wz40)                 | 42              | 42,48 | 58,41  | 151,33 |
| Beispiel 4<br>(wz40R)                | 22,9            | 27,1  | 29,2   | 35,9   |
| Vergleich 1<br>(wz43)                | 95,9            | 110,4 | 161,09 | 224,43 |
| Vergleich 2<br>(wz43R)               | 29              | 33,77 | 34,2   | 48,05  |
| Vergleich 3<br>PEK-SO <sub>3</sub> H | 107,32          | 122   | 129,27 | 139,02 |

## Patentansprüche:

1. Kovalent und ionisch vernetztes Polymer aufweisend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel

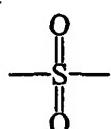


(1)

5 worin Q eine Bindung, Sauerstoff, Schwefel,



oder (2)

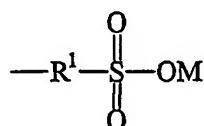


ist und (3)

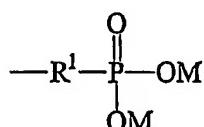
der Rest R ein zweiwertiger Rest einer aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung ist,

dadurch gekennzeichnet, daß

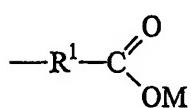
- a) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (4A),  
10 (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G) und/oder (4H) aufweist,



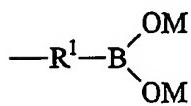
(4A)



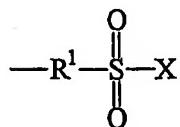
(4B)



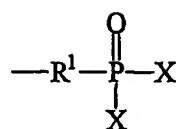
(4C)



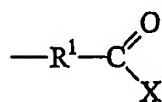
(4D)



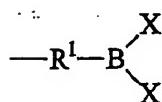
(4E)



(4F)



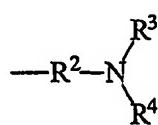
(4G)



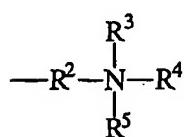
(4H)

wobei die Reste R<sup>1</sup> unabhängig voneinander eine Bindung oder eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe sind,

- 5 M Wasserstoff, ein Metallkation, vorzugsweise Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, oder ein gegebenenfalls alkyliertes Ammonium ist und X ein Halogen oder eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe ist,  
 b) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) und/oder (5B) aufweist,

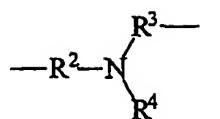


(5A)

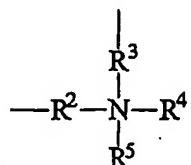


(5B)

- 10 worin R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe sind, wobei mindestens zwei der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zu einem gegebenenfalls aromatischen Ring geschlossen sein können, und/oder der Rest R zumindest teilweise ein Gruppe der allgemeinen Formel (5C) und/oder (5D) ist.



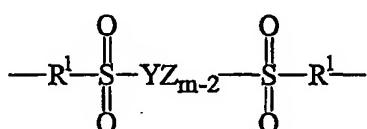
(5C)



(5D)

und

c) der Rest R zumindest teilweise Brücken der allgemeinen Formel (6) aufweist,



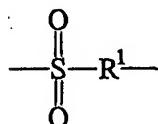
(6)

die mindestens zwei Reste R miteinander verbinden,

wobei Y eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise

5 eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls  
alkylierte Arylgruppe ist,

Z ist Hydroxyl, eine Gruppe der allgemeinen Formel

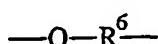


(7)

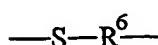
oder eine Gruppe mit einem Molekulargewicht größer 20 g/mol bestehend aus  
den optionalen Komponenten H, C, O, N, S, P und Halogenatomen ist und

10. m eine ganze Zahl größer gleich 2 ist.

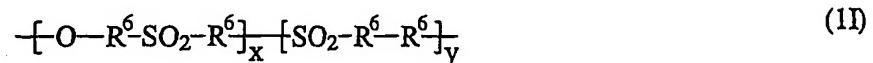
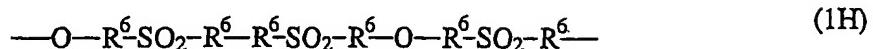
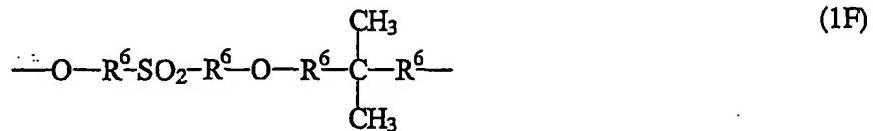
2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wiederkehrende  
Einheiten der allgemeinen Formel (1) Einheiten entsprechend den allgemeinen  
Formeln (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L),  
15 (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) sind,



(1A)

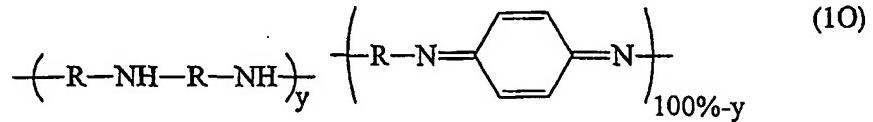
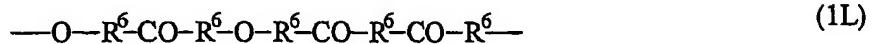


(1B)

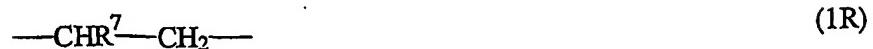


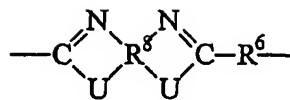
mit  $0 < x, y < 100\%$

bezogen auf die Anzahl aller wiederkehrenden Einheiten

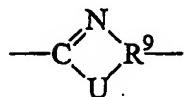


mit  $0 < y < 100\%$





(1S)



(1T)

worin die Reste  $R^6$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromatens, ein zweiwertiger Rest eines  $C_{10}$ -Aromaten, ein zweiwertiger Rest eines  $C_{14}$ -Aromaten und/oder ein zweiwertiger Pyren-Rest sind,

5

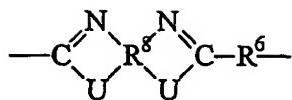
die Reste  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  ein-, vier- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen sind,

10

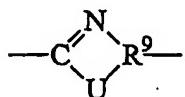
und die Reste U, die innerhalb einer Wiederholungseinheit gleich sind, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, sind.

10

3. Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Säure dotiert ist.
4. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei 25°C einen spezifischen Durchgangswiderstand von höchstens 100  $\Omega\text{cm}$  aufweist.
5. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur von 90°C in deionisiertem Wasser um weniger als 100 % quillt.
6. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Ionenaustauscherkapazität zwischen 0,5 meq/g und 1,9 meq/g, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Polymers, aufweist.



(1S)



(1T)

worin die Reste R<sup>6</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromatens, ein zweiwertiger Rest eines C<sub>10</sub>-Aromaten, ein zweiwertiger Rest eines C<sub>14</sub>-Aromaten und/oder ein zweiwertiger Pyren-Rest sind,

5

die Reste R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> ein-, vier- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen sind,

10

und die Reste U, die innerhalb einer Wiederholungseinheit gleich sind, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1-20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, sind.

10

3. Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Säure dotiert ist.
4. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei 25°C einen spezifischen Durchgangswiderstand von höchstens 100 Ωcm aufweist.
5. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur von 90°C in deionisiertem Wasser um weniger als 100 % quillt.
6. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Ionenaustauscherkapazität zwischen 0,5 meq/g und 1,9 meq/g, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Polymers, aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung eines Polymers gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Eduktpolymere, das oder die jeweils oder in Summe die funktionelle Gruppen a), b) und d) aufweisen,  
 5 wobei a) und b) gemäß Anspruch 1 definiert sind und d) Sulfonat-Gruppen der allgemeinen Formel (6) bezeichnet



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (7) umsetzt



wobei L eine Abgangsgruppe und n eine ganze Zahl größer gleich 2 ist.

- 10 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine  
 Polymermischung aus  
 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a),  
 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und  
 3) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d)  
 15 einsetzt.  
 9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und b) und  
 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d)  
 einsetzt.  
 20 10. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und d) und  
 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b)  
 einsetzt.  
 25 11. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und  
 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und d)

einsetzt.

12. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Polymer aufweisend funktionelle Gruppen der allgemeinen Formel a), b) und d) einsetzt.  
5
13. -Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7-12, dadurch gekennzeichnet, daß man das eine oder die Eduktpolymere in einem polar-aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise in N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, löst und mit der Halogenverbindung unter Röhren umsetzt.  
10
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß  
a) man die Polymerlösung als Film auf einer Unterlage spreitet und  
b) das Lösungsmittel gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur größer 25°C und/oder reduziertem Druck kleiner 1000 mbar abdampft und auf diese Weise  
15 eine Polymermembran erhält.
15. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymer  
a) in einem ersten Schritt mit einer Säure behandelt und  
b) in einem weiteren Schritt mit deionisiertem Wasser behandelt,  
20 wobei man das Polymer vor dem ersten Schritt gegebenenfalls mit einer Lauge behandelt.
16. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymer mit einer Säure, vorzugsweise mit Phosphorsäure dotiert.
- 25 17. Verwendung des Polymers gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 in elektrochemischen Zellen, vorzugsweise in Sekundärbatterien, Elektolysezellen und in Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen, insbesondere in Wasserstoff- und Direkt-Methanol-Brennstoffzellen.

18. Verwendung des Polymers gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 in Membrantrennprozessen, vorzugsweise bei der Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Nanofiltration, Elektrodialyse und der Diffusionsdialyse.